

Podstawy elektrochemii i korozji

Ćwiczenie 6

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) Wyznaczanie parametrów impedancji z krzywych Nyquist'a

Impedancja jest to wielkość charakteryzująca zależność między natężeniem prądu i napięciem w układach prądu zmiennego. Jest ona odpowiednikiem oporu elektrycznego w układach prądu stałego.

W obwodzie elektrycznym, przez który w wyniku przyłożenia sinusoidalnie zmiennego napięcia:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

następuje przepływ sinusoidalnie zmiennego prądu:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

gdzie E_0 i I_0 są amplitudami sygnałów, $\omega = 2\pi f$ jest częstością kołową, f - częstotliwością sygnału (w Hz), t jest czasem, a φ jest przesunięciem fazowym (kątem fazowym) pomiędzy prądem, równanie (1), a napięciem, równanie (2), (w radianach).

Impedancję zgodnie z prawem Ohma można przedstawić jako zależność:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (3)$$

gdzie $E(t)$ jest napięciem sinusoidalnie zmiennym, a $I(t)$ prądem sinusoidalnie zmiennym.

W celu uproszczenia obliczeń impedancji obwodu elektrycznego używa się notacji zespolonej, gdzie zespolone napięcie zmienne $E(j\omega)$ i natężenie prądu zmiennego $I(j\omega)$ zdefiniowane są jako suma dwóch składowych: rzeczywistej, odpowiednio E' i I' , i urojonej, odpowiednio jE'' i jI'' :

$$E(j\omega) = E' + jE'' \quad (4)$$

$$I(j\omega) = I' + jI'' \quad (5)$$

gdzie j oznacza tzw. jednostkę urojoną spełniającą warunek $j = \sqrt{-1}$. Analogicznie używając notacji zespolonej impedancję można opisać:

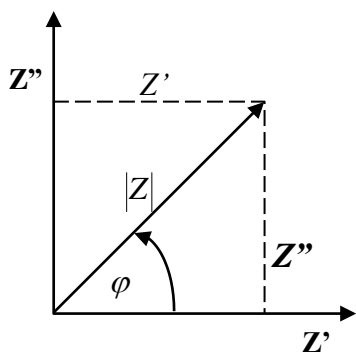
$$Z(j\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (6)$$

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (7)$$

gdzie Z' jest impedancją rzeczywistą a jZ'' jest impedancją urojoną. Odwrotność impedancji nazywana jest admitancją $Y(j\omega)$:

$$Y(j\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} = \frac{1}{Z'} + \frac{1}{jZ''} \quad (8)$$

Przedstawiając impedancję zespoloną na płaszczyźnie geometrycznej, tzw. płaszczyźnie Gaussa, jako wektor o początku w początku układu współrzędnych i końcu w punkcie o współrzędnych (Z', Z'') , który tworzy z osią rzeczywistą kąt φ będący kątem fazowym, uzyskuje się podstawowe zależności pozwalające na obliczenie części rzeczywistej i urojonej impedancji oraz kąta fazowego pomiędzy nimi



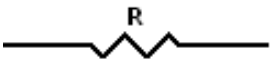
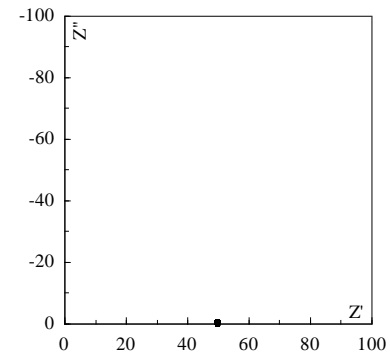
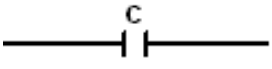
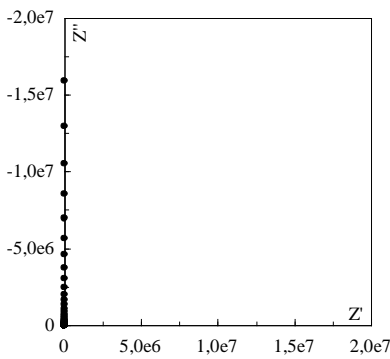
$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (9)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (10)$$

$$\cos \varphi = \frac{Z'}{|Z|} \quad (11)$$

$$\sin \varphi = \frac{Z''}{|Z|} \quad (12)$$

Impedancja charakteryzowana jest przez szereg wielkości, np.: $|Z|$, Z' , Z'' , ω , φ , f , które mogą być przedstawione według różnych typów zależności. Najczęściej używanymi wykresami są: wykres Nyquist'a (inaczej amplitudowo - fazowy), który przedstawia zależność $Z'' = f(Z')$ (parametrem jest częstotliwość sygnału zmiennego) oraz wykresy Bode, które przedstawiają zależność $\log|Z| = f[\log(\omega)]$ i $\varphi = f[\log(\omega)]$. Wyrażenia na impedancje oraz wykresy Nyquist'a dla podstawowych elementów elektrycznych przedstawione są poniżej

obwód	wykres Nyquista
 $Z = R + j0$	
 $Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	

Jeżeli do naczynka elektrochemicznego złożonego z elektrody badanej i pomocniczej elektrody niepolaryzowalnej, zanurzonych w roztworze elektrolitu, przyłożymy zmienne napięcie ΔE względem elektrody odniesienia, to w obwodzie popłynie prąd zmienny o natężeniu ΔI danym zgodnie z prawem Ohma:

$$\Delta I = \frac{\Delta E}{Z} \quad (13)$$

gdzie Z jest impedancją naczynka elektrochemicznego. Jeżeli zaniedba się impedancję przewodów i jeżeli powierzchnia elektrody pomocniczej jest dużo większa od powierzchni

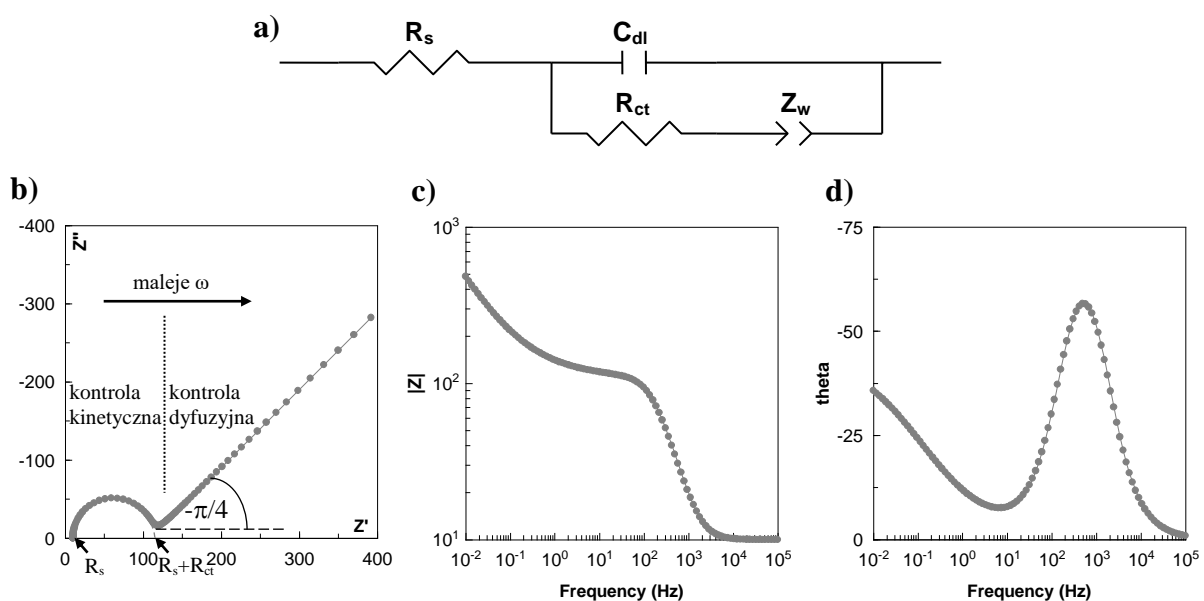
elektrody badanej, to impedancja naczynka elektrochemicznego równa jest sumie impedancji roztworu elektrolitu i impedancji elektrody badanej zawierającej pojemność warstwy elektrochemicznej (podwójna warstwa elektryczna) i równolegle połączoną do niej impedancję procesów elektrodowych np.: przeniesienie ładunku przez granicę faz elektroda | roztwór elektrolitu, transport substancji reagującej do powierzchni elektrody, adsorpcja. Naczynko elektrochemiczne można przedstawić w postaci zastępczego obwodu elektrycznego który składa się z rezystorów, kondensatorów i cewek indukcyjnych.

Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS, skrót od nazwy angielskiej – Electrochemical Impedance Spectroscopy) polega na pomiarze wartości impedancji między elektrodą badaną (spolaryzowaną do określonego potencjału względem elektrody odniesienia) a elektrodą pomocniczą w jak najszerszym zakresie częstotliwości od kilkuset kHz do 10^{-3} Hz. EIS służy do określania szybkości reakcji elektrodowych, zachodzących procesów elektrodowych oraz charakterystyki granicy faz elektroda | roztwór elektrolitu. Pozwala ona również pośrednio ocenić strukturę powierzchni elektrody.

A. quasi-odwracalne procesy elektrodowe

W przypadku reakcji quasi-odwracalnej szybkość procesu przeniesienia ładunku jest zbliżona do szybkości transportu masy. Reakcja kontrolowana jest przeniesieniem ładunku przy wysokich częstotliwościach i dyfuzją przy niskich częstotliwościach. Całkowita impedancja elektrody dla tego przypadku składa się z oporności roztworu R_s , pojemności podwójnej warstwy elektrycznej C_{dl} i impedancji faradajowskiej Z_f , która z kolei składa się z oporności przeniesienia ładunku (oporność aktywacyjna) R_{ct} i impedancji Warburga Z_w związanej z transportem substancji reagującej (dyfuzja). Zastępczy obwód elektryczny dla tego układu przedstawiony został przez Randlesa. Całkowita impedancja dla tego układu wynosi:

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{R_{ct} + Z_w}{1 + j\omega C_{dl}(R_{ct} + Z_w)} \quad (14)$$



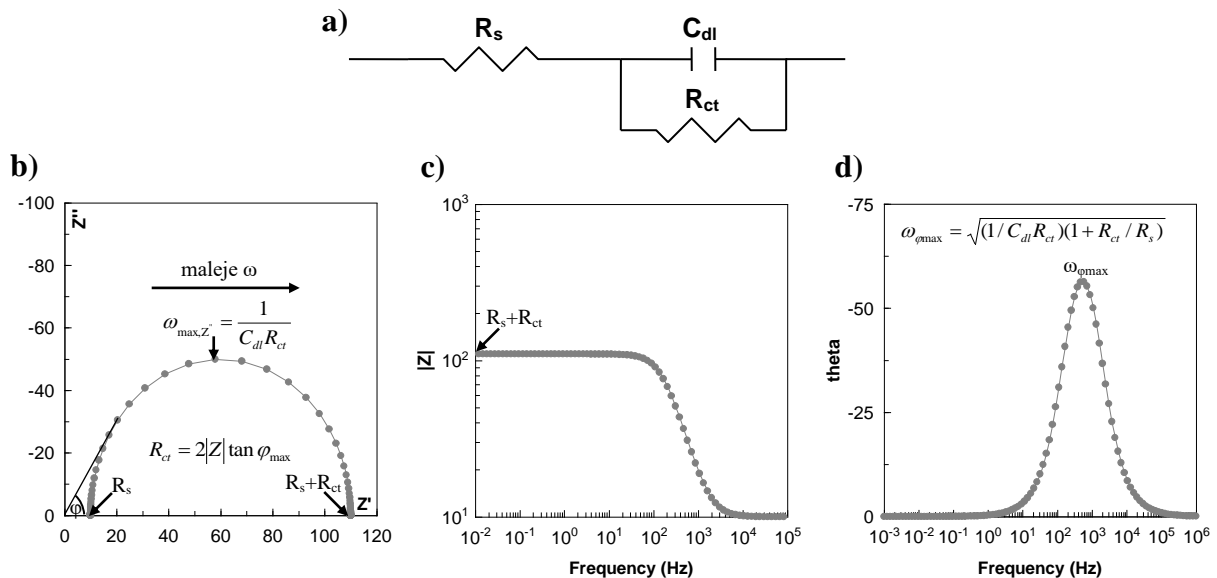
Rys. 1. a) Zastępczy obwód elektryczny dla quasi-odwracalnych procesów elektrodowych złożony z oporu R_s , pojemności C_{dl} , oporu R_{ct} i impedancji Warburga Z_w ($R_s = 10 \Omega$, $C_{dl} = 1 \cdot 10^{-5} F$, $R_{ct} = 100 \Omega$, $Z_w = 0.1 F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1/2}$); b) wykresy Nyquista, c), d) wykresy Bode;

Półkole na wykresie Nyquista świadczy o kontrolowaniu reakcji elektrodowej przez szybkość przeniesienia ładunku, a prosta o nachyleniu $-\pi/4$ świadczy o kontrolowaniu reakcji przez procesy transportu masy (kontrola dyfuzyjna).

B. nieodwracalne procesy elektrodowe

W przypadku gdy proces przeniesienia ładunku przez granicę faz roztwór elektrolitu | elektroda jest wolniejszy niż transport masy zachodząca reakcja jest reakcją nieodwracalną. Szybkość tej reakcji związana jest z szybkością przeniesienia ładunku. W tym przypadku impedancję Warburga można pominąć. Całkowita impedancja elektrody składa się z oporności roztworu R_s , pojemności podwójnej warstwy elektrycznej C_{dl} i z oporności przeniesienia ładunku (oporność aktywacyjna) R_{ct} . Równoważny model elektryczny składa się z szeregowego połączenia oporu R_s z równoległym obwodem złożonym z pojemności C_{dl} i oporu R_{ct} . Całkowita impedancja tego układu wynosi:

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{1}{1/R_{ct} + j\omega C_{dl}} = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct} C_{dl}} = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - \frac{j \omega R_{ct} C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (15)$$

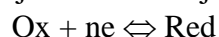


Rys. 2. a) Zastępczy obwód elektryczny dla nieodwracalnych procesów elektrodowych złożony z oporu R_s , pojemności C_{dl} i oporu R_{ct} ($R_s = 10 \Omega$, $C_{dl} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F}$, $R_{ct} = 100 \Omega$); b) wykresy Nyquista, c), d) wykresy Bode;

Graniczne wartości impedancji są następujące: przy $\omega \rightarrow \infty$ wartości $Z \rightarrow R_s$ i $\varphi \rightarrow 0$, zaś dla $\omega \rightarrow 0$ wartość $Z = R_s + R_{ct}$ i $\varphi \rightarrow 0$. Wykres amplitudowo - fazowy dla impedancji przedstawia półkole. Wykresy Bodego zawierają dwa charakterystyczne punkty załamania.

C. odwracalne reakcje elektrodowe

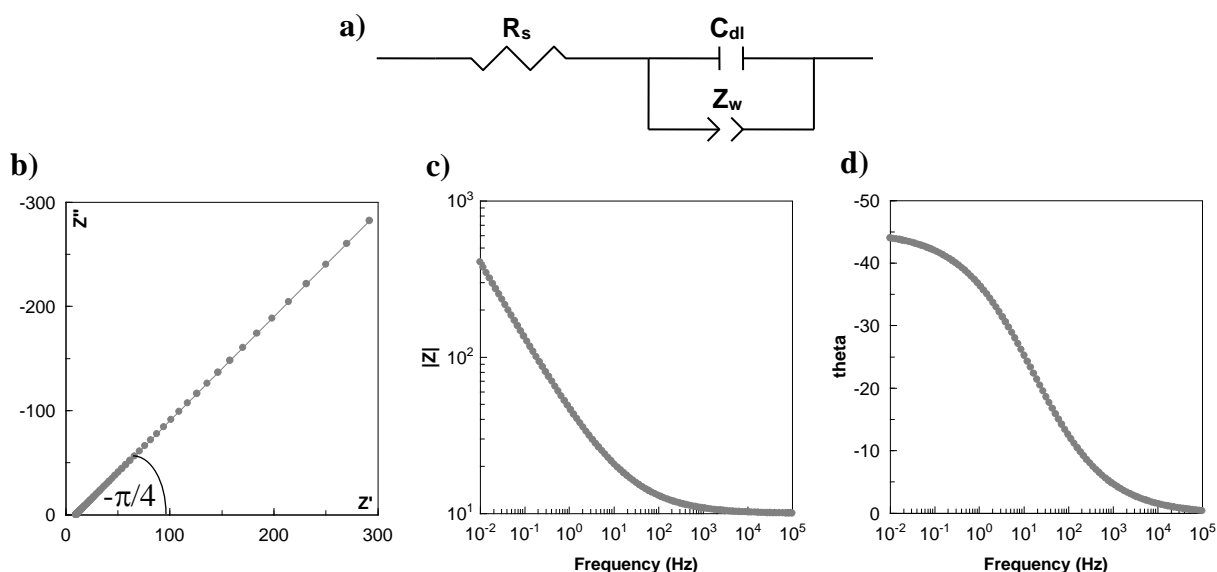
W przypadku odwracalnej reakcji elektrodowej:



proces przeniesienia ładunku przez granicę faz roztwór elektrolitu | elektroda jest szybszy niż przeniesienie masy. Szybkość tej reakcji zależy od szybkości dyfuzji, ponieważ jest to najwolniejszy etap reakcji. W tym przypadku impedancja przeniesienia ładunku może być pominięta. Równoważny model elektryczny składa się z szeregowego połączenia oporu R_s z równoległym obwodem złożonym z pojemności C_{dl} i z impedancji Warburga (impedancja

dyfuzyjna) Z_w , uwarunkowanej dyfuzyjnym transportem substratów i produktów reakcji. Całkowita impedancja tego układu wynosi:

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{Z_w}{1 + j\omega C_{dl} Z_w} \quad (16)$$



Rys. 3. a) Zastępczy obwód elektryczny dla odwracalnych procesów elektrodowych złożony z oporu R_s , pojemności C_{dl} i impedancji Warburga Z_w ($R_s = 10 \Omega$, $C_{dl} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ F}$, $Z_w = 0.1 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$); b) wykresy Nyquista, c), d) wykresy Bode;

Dla odwracalnych procesów elektrodowych graniczne wartości impedancji przy $\omega \rightarrow \infty$ osiągają wartości $Z \rightarrow R_s$ i $\varphi \rightarrow 0$, zaś dla $\omega \rightarrow 0$ wartości $\varphi \rightarrow -\pi/4$. Wykres amplitudowo – fazowy dla impedancji przedstawia linię prostą o nachyleniu $-\pi/4$.

W przypadku elektrod ciekłych (np.: rtęci, elektrod amalgamatowych) można przyjąć, że rzeczywista powierzchnia elektrody równa się powierzchni geometrycznej. Natomiast w przypadku elektrod stałych "elektrochemiczna" powierzchnia nie jest równa powierzchni geometrycznej, co powoduje pewne odchylenia od idealnych modeli przedstawionych wcześniej. Mikrochropowatość powierzchni elektrody, która spowodowana może być na przykład przez mechaniczne polerowanie, ścieranie, trawienie lub osadzanie pokryw oraz różne defekty struktury powierzchni, powoduje, że zastępczy model elektryczny dla idealnie polaryzowalnej elektrody stałej nie da się przedstawić jako szeregowe połączenie oporu elektrolitu R_s i pojemności warstwy elektrochemicznej C_{dl} . W takich przypadkach w układach modelujących w miejsce klasycznej pojemności podwójnej warstwy elektrycznej wprowadzony został tzw. element stałofazowy CPE (CPE - Constant Phase Element). Stał się wygodnym parametrem, nadzwyczaj elastycznym w używanym w dopasowywaniu. Jednak znaczenie fizyczne tego elementu nie jest jasne i do końca wyjaśnione. Impedancja elementu CPE opisana jest ogólnym równaniem:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (17)$$

gdzie: T oznacza stałą wyrażoną w $(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1})$, a ϕ związane jest z kątem obrotu $\alpha = 90^\circ(1 - \phi)$ wektora impedancji na płaszczyźnie amplitudowo - fazowej. Równanie to reprezentuje czystą pojemność tylko wtedy gdy $\phi = 1$, impedancję Warburga gdy $\phi = 0.5$, czystą oporność gdy $\phi = 0$ i czystą indukcyjność gdy $\phi = -1$.

Zadania do wykonania:

1. Na podstawie diagramów Nyquista:
 - a) określ stopień odwracalności procesu elektrodowego
 - b) narysuj zastępczy obwód elektryczny i podaj sens fizykochemiczny poszczególnych elementów elektrycznych
 - c) zaznacz częstotliwości wysokie i niskie
 - d) wyznacz wartości oporu elektrolitu R_s i oporu przeniesienia ładunku R_{ct}
 - e) zaznacz obszary kontroli kinetycznej i dyfuzyjnej
 - f) obsługa programu ZPlot
 - g) wyznaczanie parametrów metodą fitowania krzywych

Literatura do ćwiczenia nr 6

1. Wykłady z podstaw elektrochemii i korozji – wykład 7
2. H.Scholl, T. Błaszczak, P.Krzyczmonik, " Elektrochemia. Zarys teorii i praktyki", Wyd. U Ł , 1998
3. Adolf Kiszka, "Elektrochemia II. Elektrodyka", WNT, 2001